

## Beschreibung

### Wachsmischungen fein gemahlener Wachse

Die Erfindung betrifft Wachsmischungen fein gemahlener Wachse, enthaltend zwei oder mehr Komponenten A, B, C und/oder D und deren Verwendung.

Der Einsatz von Wachsen als Verarbeitungshilfsmittel für Kunststoffe, zur Dispergierung von Pigmenten in Kunststoffen, als Zusatz in Druckfarben und Lacken, als Verarbeitungshilfsmittel für Pulverlacke und in einer Reihe weiterer Anwendungen ist bekannt. Vielfach werden für diese Anwendungen Wachse in gemahlener Form benötigt, wodurch eine energieärmere und damit wirtschaftlichere Verarbeitung und eine bessere Verteilung und geringere Dosierung möglich werden. Bekannt sind solche Produkte auf Basis von Kohlenwasserstoffwachsen oder Amidwachsen. Diese sind leicht mahlbar und werden für unterschiedliche Anwendungen auch mit anderen Produkten, z.B. PTFE Pulvern, kombiniert.

Mit unpolaren Medien wie aliphatischen oder aromatischen Lösemitteln, Polyethylen, Polypropylen und anderen unpolaren Stoffen ist die Verträglichkeit dieser unpolaren Wachse sehr gut. Mehr und mehr wird aber auch für polare Systeme nach fein gemahlenden Wachsen gesucht, da unpolare Wachse hier nur zum Teil eingesetzt werden können, weil es oft zu Unverträglichkeiten kommt.

Alternativen hierfür sind oxidierte Kohlenwasserstoffwachse oder polare Naturwachse und deren Derivate, wie Montanwachssäurederivate.

Solche Produkte sind bekannt, wie beispielsweise ®Ceridust 121 oder ®Ceridust E/OP der Clariant GmbH ihre Anwendung ist aber eingeschränkt wegen der geringen Ausbeute bei der Mahlung und der damit verbundenen Unwirtschaftlichkeit. Alternativ können Wachspulver über die Sprühtrocknung hergestellt werden, hier sind jedoch Einschränkungen bei der thermischen Belastbarkeit und der Viskosität sowie bei der

Kombination verschiedener Wachse bzw. Wachspulver gegeben.

Es war daher die Aufgabe gestellt, feingemahlene polare Wachse auf technisch einfache Art und Weise zur Verfügung zu stellen, damit die anwendungstechnischen Vorteile feiner Wachse auch bei der Anwendung in polaren Medien zum Tragen kommen kann.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Wachsmischungen fein gemahlener Wachse, enthaltend zwei oder mehr Komponenten A, B, C und/oder D, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A Esterwachse, als Komponente B Amidwachse, als Komponente C Kohlenwasserstoffwachse und als Komponente D oxidierte langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

Bevorzugt handelt es sich bei den Esterwachsen um natürliche Esterwachse oder synthetische Esterwachse.

Bevorzugt handelt es sich bei den natürlichen Esterwachsen um Montanwachse, Carnaubawachs, Candellilawachs und/oder Zuckerrohrwachs.

Bevorzugt handelt es sich bei den Montanwachsen um Montanwachssäure, Derivate der Montanwachssäure wie Ester der Montanwachssäure, Seifen der Montanwachssäure, Esteramide der Montanwachssäure und/oder Mischderivate der Montanwachssäure mit langkettigen Fettsäuren.

Bevorzugt handelt es sich bei den synthetischen Esterwachsen um Sorbitanester gesättigter Fettsäuren, Ester von Polyolen wie Pentaerythrit, Glycerin, Trimethylolpropan mit langkettigen Fettsäuren und/oder deren Mischungen.

Bevorzugt handelt es sich bei den synthetischen Esterwachsen auch um Copolymere aus langkettigen Olefinen mit 5 bis 18 C-Atomen und ungesättigten Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und/oder Derivate

dieser Säuren handelt.

Bevorzugt handelt es sich bei den Derivaten um Methyl-, Ethyl-, Butyl- und/oder 2-Ethylhexylester von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäure.

Bevorzugt handelt es sich bei den Copolymeren um solche, deren Carboxyffunktionalität durch Umsetzung mit langkettigen Alkoholen, Perfluoralkylalkoholen, kurzkettigen Aminen und/oder langkettigen Aminen modifiziert wurde.

Bevorzugt handelt es sich bei den langkettigen Alkoholen um Talgfettalkohol, Kokosfettalkohol und/oder Oxoalkohole.

Bevorzugt handelt es sich bei den Perfluoralkylalkoholen um C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Perfluoralkylpropanol und/oder engere Schnitte dieser Alkohole.

Unter den Schritten solcher Perfluoralkylpropanole werden beispielsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-, C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-, C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>- und andere Perfluoralkylpropanole mit unterschiedlicher Anzahl und Verteilung an C-Atomen verstanden.

Bevorzugt handelt es sich bei den kurzkettigen Aminen um Butylamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethanol, Tetramethylpiperidinol und/oder Diacetondiamin.

Bevorzugt handelt es sich bei den langkettigen Aminen um Talgfettamin, Octylamin, Palmitylamin und/oder Stearylamin.

Bevorzugt handelt es sich bei den Amidwachsen um Umsetzungsprodukte aus einer Aminkomponente und langkettigen Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren und/oder deren Mischungen.

Bevorzugt handelt es sich bei den Aminkomponenten um Ethylendiamin und/oder Hexamethyldiamin.

Bevorzugt handelt es sich bei den Amidwachsen um Umsetzungsprodukte aus Ammoniak und langkettigen Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren und/oder deren Mischungen.

Bevorzugt handelt es sich bei den Amidwachsen um Umsetzungsprodukte aus langkettigen Aminen wie gehärtetes Talgfettamin, Stearylamin, Palmitylamin, Cocosfettamin und langkettigen Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren und/oder deren Mischungen.

Bevorzugt handelt es sich bei den Kohlenwasserstoffwachsen um Polyethylenwachse.

Bevorzugt handelt um solche, die nach dem Ziegler-Verfahren oder mittels Metallocentechnologie hergestellt wurden.

Alternativ handelt es sich bei den Polyethylenwachsen um Fischer-Tropsch Wachse.

Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Wachsmischung fein gemahlener Wachse

40 bis 99 Gew.-% Komponente A

0 bis 95 Gew.-% Komponente B

0 bis 95 Gew.-% Komponente C

0 bis 95 Gew.-% Komponente D

wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Wachsmischung fein gemahlener Wachse

40 bis 99 Gew.-% Komponente A

0 bis 60 Gew.-% Komponente B

0 bis 60 Gew.-% Komponente C

0 bis 60 Gew.-% Komponente D

wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von erfindungsgemäßen Wachsmischungen fein gemahlener Wachse als Additiv in Druckfarben, Lacken oder Pulverlacken.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von erfindungsgemäßen Wachsmischungen fein gemahlener Wachse zur Dispergierung von Pigmenten und Additiven in Kunststoffen.

Die Erfindung betrifft weiterhin auch die Verwendung von erfindungsgemäßen Wachsmischungen fein gemahlener Wachse als Hydrophobierungsadditiv in Pflanzenschutzpräparationen.

Die Erfindung betrifft schließlich auch die Verwendung von Wachsmischungen fein gemahlener Wachse als Gleitmittel in verschiedenen Kunststoffen.

Ansätze zur Verbesserung der Mahltechnik bei den reinen Komponenten führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Trotz optimierter Technik lagen die Mahlausbeuten bei den erfindungsgemäßen Wachskombinationen höher als bei den reinen Produkten.

Komponente	Verbindung	Beispiel 1 (Vergleich)	Beispiel 2 (Erfindung)	Beispiel 3 (Erfindung)
A	Glycerinmontanat	85	85	85
A	Montanwachssäure	15	15	15
B	Amidwachs C	-	10	-
C	PE Wachs PE 130	-	-	10
	Mischung	100	110	110
	Mahlleistung g/h	350	800	500

## Beispielmischung 2

Komponente	Verbindung	Beispiel 4 (Vergleich)	Beispiel 5 (Erfindung)	Beispiel 6 (Erfindung)
A	Pentaerythritmontanat	85	85	85
A	Montanwachssäure	15	15	15
B	Amidwachs C	-	15	-
C	PE Wachs PE 130	-	-	15
	Mischung	100	115	115
	Mahlleistung g/h	350	500	450

## Beispielmischung 3

Komponente	Verbindung	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
A	Ethandiolmonomontanat	10	10	10
A	Ethandiol dimontanat	20	20	20
A	Butandiol-1,3-montanat	20	20	20
	Ca-Montanat	45	45	45
A	Montanwachssäure	5	5	5
B	Amidwachs C	-	10	-
C	PE Wachs PE 130	-	-	15
	Mischung	100	115	115
	Mahlleistung g/h	350	500	450

Komponente	Verbindung	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13
A	Sorbitolmontanat	85	85	85
A	Montanwachssäure	15	15	15
B	Amidwachs C	-	20	-
C	PE Wachs PE 130	-	-	35
	Mischung	100	120	135
	Mahlleistung g/h	450	650	600

Komponente	Verbindung	Beispiel 14 (Vergleich)	Beispiel 15 (Erfindung)
A	Sorbitanmontanat/stearat	100	85
B	Amidwachs HS	-	15
	Mischung	100	100
	Mahlleistung g/h	500	800

Komponente	Verbindung	Beispiel 16 (Vergleich)	Beispiel 17 (Erfindung)
A	Carnaubawachs	100	85
C	PE Wachs H2	-	15
	Mischung	100	100
	Mahlleistung g/h	350	550

Komponente	Verbindung	Beispiel 18 (Vergleich)	Beispiel 19 (Erfindung)
A	modifiziertes Olefincopolymer	100	85
B	Amidwachs		15
	Mischung	100	100
	Mahlleistung g/h	1000	1600

Komponente	Verbindung	Beispiel 20 (Vergleich)	Beispiel 21 (Erfindung)
A	Olefincopolymer CE 1	100	85
C	PE Wachs		15
	Mischung	100	100
	Mahlleistung g/h	400	650

Komponente	Verbindung	Beispiel 20 (Vergleich)	Beispiel 21 (Erfindung)
A	Montanwachssäure	0	5
D	PE Wachsoxidat	100	95
	Mischung	100	100
	Mahlleistung g/h	400	650

Für die Mahlung eingesetzt wurde eine Fließbettgegenstrahlmühle AFG 100, Fa. Hosokawa Alpine. Die Zielgröße für die Partikel lag bei einem  $D_{50}$  von 10-12  $\mu\text{m}$ .

Aus den aufgeführten Beispielen ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Wachsmischungen fein gemahlener Wachse bei der Mahlung zu erheblicher Verbesserung führt.



**Anwendungsbeispiele:****Pigmentdispergierung in Pulverlack:**

Bekannt ist, dass die Dispergierung der Pigmente durch den Einsatz von Montanwachsen verbessert werden kann. Zur Erreichung eines hohen Wirkniveaus ist es erforderlich, dass die Produkte als Pulver bzw. Mikropulver eingesetzt werden. Es wurde nun gefunden, dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wachsmischungen sowohl eine verbesserte Pigmentdispergierung als auch eine Erhöhung des Ausstoßes bei der Extrusion erreicht werden konnte. Gleichzeitig konnten die Aufwendungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Wachskombination im Vergleich mit einem reinen Montanwachs deutlich gesenkt werden, so dass mit den erfindungsgemäßen Wachsmischungen wesentlich wirtschaftlicher gearbeitet werden kann.

**Formulierungsbeispiele für Pulverlacke (alle Angaben in Gewichtsteilen)****Pulverlack A:**

70,0 Teile	Bindemittel
9,0 Teile	Blanc Fixe N
20,0 Teile	Titandioxid ®Kronos 2310
1,0 Teile	®Hostaperm Blau A4R
0,5/1,0/2,0 Teile	Montansäurederivat (®Ceridust 5551, Clariant GmbH)

**Pulverlack B:**

70,0 Teile	Bindemittel
9,0 Teile	Blanc Fixe N
0,0 Teile	Titandioxid ®Kronos 2310
1,0 Teile	Rotviolett ER 02
0,5/1,0/2,0 Teile	Montansäurederivat (®Ceridust 5551, Clariant GmbH)

**Pulverlack C:**

70,0 Teile	Bindemittel
------------	-------------

9,0 Teile	Blanc Fixe N
20,0 Teile	Titandioxid ®Kronos 2310
1,0 Teile	®Hostaperm Blau A4R
1,0 Teile	Wachse gemäß Beispiel 4 / Beispiel 2 / Beispiel 3

**Pulverlack D:**

70,0 Teile	Bindemittel
9,0 Teile	Blanc Fixe N
20,0 Teile	Titandioxid ®Kronos 2310
1,0 Teile	®Rotviolett ER 02
1,0 Teile	Wachse gemäß Beispiel 4 / Beispiel 2 / Beispiel 3

wurden hergestellt über die Verfahrensschritte

- Vormischen der Komponenten in einem Mixaco Mischer
- Extrudieren in einem APV Baker Zweischnecken-Laborextruder bei 110°C
- Zerkleinern in einer Retsch Stiftmühle
- Absieben auf eine Kornfeinheit von kleiner 125 µm

Das Bindemittel setzt sich zusammen aus:

90,13 %	®Alftalat AN 989 (Vianova Resins)
4,74 %	®Primid XL 552 (EMS Chemie)
4,37 %	®Additol XL 9824 (Vianova Resins)
0,29 %	®Benzoin
0,47 %	®Hostanox M 101 (Clariant GmbH)

Nach Extrusion betrug die durchschnittliche Teilchengröße 9 µm.

Das Pulver wurde mittels einer elektrostatischen Sprüheinrichtung der Firma Wagner auf Metallsubstrate appliziert und bei 180°C 10 Minuten eingebrannt. Die Farbstärke der Beschichtung wird nach DIN 55986 auf einem Spektrophotometer CM 3600d der Firma Minolta gemessen. Zur Berechnung der relativen Farbstärke wird der Messwert

auf den Messwert der Nullprobe (ohne Dispergiermittel; Nullprobe = 100 %) bezogen. Werte größer 100 bedeuten höhere Farbstärke, kleiner 100 geringere Farbstärke als die Nullprobe.

Wachs gemäß Erfindung	Hostapern Rotviolett ER 02	Hostapern Blau A4R
Gewichtsteile	Rel. Farbstärke %	Rel. Farbstärke %
0	100	100
0,5	108	114
1,0	120	123
2,0	127	132

Wachs gemäß Erfindung	Hostapern Rotviolett ER 02	Hostapern Blau A4R
1,0 Gewichtsteil	Rel. Farbstärke %	Rel. Farbstärke %
ohne	100	100
Ceridust 5551	120	123
Beispiel 4	119	125
Beispiel 2	123	120
Beispiel 3	121	122

Es konnte gezeigt werden, dass durch den Zusatz einer erfindungsgemäßen Wachsmischung als Dispergiermittel die Dispergierung von Pigmenten verbessert und damit die Farbstärke erhöht wird.

**Patentansprüche:**

1. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse enthaltend zwei oder mehr Komponenten A, B, C und/oder D, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A Esterwachse, als Komponente B Amidwachse, als Komponente C Kohlenwasserstoffwachse und als Komponente D oxidierte langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
2. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Esterwachsen um natürliche Esterwachse oder synthetische Esterwachse handelt.
3. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den natürlichen Esterwachsen um Montanwachse, Carnaubawachs, Candellilawachs und/oder Zuckerrohrwachs handelt.
4. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Montanwachsen um Montanwachssäure, Derivate der Montanwachssäure wie Ester der Montanwachssäure, Seifen der Montanwachssäure, Esteramide der Montanwachssäure und/oder Mischderivate der Montanwachssäure mit langkettigen Fettsäuren handelt.
5. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den synthetischen Esterwachsen um Sorbitanester gesättigter Fettsäuren, Ester von Polyolen wie Pentaerythrit, Glycerin, Trimethylolpropan mit langkettigen Fettsäuren und/oder deren Mischungen handelt.
6. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den synthetischen

Esterwachsen um Copolymere aus langkettigen Olefinen mit 5 bis 18 C-Atomen und ungesättigten Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure und/oder Derivate dieser Säuren handelt.

7. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Derivaten um Methyl-, Ethyl-, Butyl- und/oder 2-Ethylhexylester von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäure handelt.
8. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Copolymeren um solche handelt, deren Carboxylfunktionalität durch Umsetzung mit langkettigen Alkoholen, Perfluoralkylalkoholen, kurzkettigen Aminen und/oder langkettigen Aminen modifiziert wurde.
9. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den langkettigen Alkoholen um Talgfettalkohol, Kokosfettalkohol und/oder Oxoalkohole handelt.
10. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Perfluoralkylalkoholen um C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Perfluoralkylpropanol und/oder engere Schnitte dieser Alkohole handelt.
11. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den kurzkettigen Aminen um Butylamin, Dimethylaminopropylamin, Diethylaminoethanol, Tetramethylpiperidinol und/oder Diacetondiamin handelt.
12. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den langkettigen

Aminen um Talgfettamin, Octylamin, Palmitylamin und/oder Stearylamin handelt.

13. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Amidwachsen um Umsetzungsprodukte aus einer Aminkomponente und langkettigen Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren und/oder deren Mischungen handelt.

14. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Aminkomponenten um Ethylendiamin und/oder Hexamethyldiamin handelt.

15. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Amidwachsen um Umsetzungsprodukte aus Ammoniak und langkettigen Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren und/oder deren Mischungen handelt.

16. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Amidwachsen um Umsetzungsprodukte aus langkettigen Aminen wie gehärtetes Talgfettamin, Stearylamin, Palmitylamin, Cocosfettamin und langkettigen Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren und/oder deren Mischungen handelt.

17. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kohlenwasserstoffwachsen um Polyethylenwachse handelt.

18. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyethylenwachsen um solche handelt, die nach dem Ziegler-Verfahren oder mittels Metallocentechnologie hergestellt wurden.

19. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyethylenwachsen um Fischer-Tropsch Wachse handelt.

20. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung

5-99 Gew.-% Komponente A

0-95 Gew.-% Komponente B

0-95 Gew.-% Komponente C

0-95 Gew.-% Komponente D

enthält, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

21. Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung

40-90 Gew.-% Komponente A

0-60 Gew.-% Komponente B

0-60 Gew.-% Komponente C

0-60 Gew.-% Komponente D

enthält, wobei die Summe der Komponenten 100 Gew.-% beträgt.

22. Verwendung von Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 als Additiv in Druckfarben, Lacken oder Pulverlacken.

23. Verwendung von Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 zur Dispergierung von Pigmenten und Additiven in Kunststoffen.

24. Verwendung von Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 als Hydrophobierungsadditiv in Pflanzenschutzpräparationen.

25. Verwendung von Wachsmischungen fein gemahlener Wachse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21 als Gleitmittel in Kunststoffen.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/05669

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L91/06 C08J3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 028 713 A (HOECHST AG) 20 May 1981 (1981-05-20) page 2, line 7 -page 4, line 22; claims; examples ---	1-14,17, 18,22,25
X	EP 0 324 077 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19 July 1989 (1989-07-19) page 2, line 1,2,28-52 page 3, line 3-26; claims; examples 1-4 ---	1-17, 19-22
X	WO 01 64799 A (CLARIANT GMBH ;SCHMALZL MANFRED (DE); SLUITER GABRIELE (DE)) 7 September 2001 (2001-09-07) page 1, line 5-10 page 2, line 1 -page 5, line 27 page 6, line 19-23; claims; examples; table 2 --- -/--	1-18, 20-22

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 September 2003

Date of mailing of the international search report

26/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05669

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 32780 A (ABRAHAM JOERG ;MIETH ANDREAS (DE); EDEL JUTTA (DE); ROMONTA GMBH ( ) 10 May 2001 (2001-05-10) page 1, paragraphs 6-10 page 2, line 15 -page 5, line 8; claims; examples -----	1-16, 20-23
X	WO 01 85855 A (HEINRICHS FRANZ LEO ;KRENDLINGER ERNST (DE); CLARIANT GMBH (DE); N) 15 November 2001 (2001-11-15) page 1, line 5-7 page 2, line 27 -page 8, line 21; claims; examples; table 2 -----	1-18, 20-23
X	WO 01 64776 A (BOTT RAINER ;CLARIANT GMBH (DE); HESS REINER (DE); HOHNER GERD (DE) 7 September 2001 (2001-09-07) page 1, line 5-11 page 2, line 6 -page 7, line 2; claims 5-7 -----	1-18, 20-23
X	EP 0 222 061 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 20 May 1987 (1987-05-20) page 2, line 41 -page 3, line 40; claims -----	1-22,25
X	EP 0 529 975 A (DU PONT) 3 March 1993 (1993-03-03) column 1, line 25 -column 3, line 20 column 5, line 22-47 column 6, line 15-21; claims; examples -----	24
X	WO 95 34200 A (FERNZ CORP LIMITED ;MAYNARD NIGEL PAUL (NZ); SINKOVICH PAUL IVAN ( ) 21 December 1995 (1995-12-21) page 1, line 19 -page 3, line 23 page 5, line 12 -page 6, line 12; claims; examples -----	24
A	EP 1 010 728 A (CLARIANT GMBH) 21 June 2000 (2000-06-21) page 2, paragraphs 7-16; claim 10; examples -----	1-25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/05669

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0028713	A	20-05-1981	DE 2942487 A1	30-04-1981
			AT 925 T	15-05-1982
			AU 535631 B2	29-03-1984
			AU 6350980 A	30-04-1981
			BR 8006707 A	22-04-1981
			DE 3060343 D1	09-06-1982
			EP 0028713 A1	20-05-1981
			ES 8105372 A1	16-08-1981
			JP 1508479 C	26-07-1989
			JP 56065056 A	02-06-1981
			JP 63059431 B	18-11-1988
			MX 155639 A	08-04-1988
			US 4342602 A	03-08-1982
			ZA 8006393 D	28-10-1981
EP 0324077	A	19-07-1989	DE 3800988 A1	27-07-1989
			EP 0324077 A2	19-07-1989
			JP 1217087 A	30-08-1989
			ZA 8900283 A	25-10-1989
WO 0164799	A	07-09-2001	DE 10009754 A1	13-09-2001
			DE 10063424 A1	12-07-2001
			CN 1406267 T	26-03-2003
			WO 0164799 A1	07-09-2001
			EP 1272575 A1	08-01-2003
WO 0132780	A	10-05-2001	DE 19952563 A1	03-05-2001
			WO 0132780 A1	10-05-2001
WO 0185855	A	15-11-2001	DE 10023441 A1	29-11-2001
			DE 10063422 A1	02-08-2001
			CN 1429257 T	09-07-2003
			WO 0185855 A1	15-11-2001
			EP 1287085 A1	05-03-2003
			US 2003154885 A1	21-08-2003
WO 0164776	A	07-09-2001	DE 10009751 A1	06-09-2001
			DE 10063421 A1	05-07-2001
			CN 1406264 T	26-03-2003
			WO 0164776 A1	07-09-2001
			EP 1274773 A1	15-01-2003
			US 2003050381 A1	13-03-2003
EP 0222061	A	20-05-1987	DE 3533436 A1	26-03-1987
			DE 3665598 D1	19-10-1989
			EP 0222061 A2	20-05-1987
			ES 2002330 A6	16-03-1991
			JP 7081105 B	30-08-1995
			JP 62072770 A	03-04-1987
			US 4846887 A	11-07-1989
			ZA 8607095 A	27-05-1987
EP 0529975	A	03-03-1993	US 5229356 A	20-07-1993
			AU 659473 B2	18-05-1995
			AU 2119492 A	25-02-1993
			CN 1069853 A	17-03-1993
			EP 0529975 A1	03-03-1993
			ES 2081574 T3	01-03-1996

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05669

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0529975	A		JP 6107509 A	19-04-1994
WO 9534200	A	21-12-1995	AU 2540495 A	05-01-1996
			WO 9534200 A1	21-12-1995
			ZA 9504708 A	26-01-1996
EP 1010728	A	21-06-2000	DE 19858852 A1	21-06-2000
			CN 1257893 A	28-06-2000
			EP 1010728 A2	21-06-2000
			JP 2000198931 A	18-07-2000
			US 6316650 B1	13-11-2001

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05669

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08L91/06 C08J3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 028 713 A (HOECHST AG) 20. Mai 1981 (1981-05-20) Seite 2, Zeile 7 -Seite 4, Zeile 22; Ansprüche; Beispiele	1-14, 17, 18, 22, 25
X	EP 0 324 077 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 19. Juli 1989 (1989-07-19) Seite 2, Zeile 1, 2, 28-52 Seite 3, Zeile 3-26; Ansprüche; Beispiele 1-4	1-17, 19-22
X	WO 01 64799 A (CLARIANT GMBH ;SCHMALZ MANFRED (DE); SLUITER GABRIELE (DE)) 7. September 2001 (2001-09-07) Seite 1, Zeile 5-10 Seite 2, Zeile 1 -Seite 5, Zeile 27 Seite 6, Zeile 19-23; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 2	1-18, 20-22
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. September 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Otegui Rebollo, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 01 32780 A (ABRAHAM JOERG ;MIETH ANDREAS (DE); EDEL JUTTA (DE); ROMONTA GMBH ( ) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Seite 1, Absätze 6-10 Seite 2, Zeile 15 -Seite 5, Zeile 8; Ansprüche; Beispiele ---	1-16, 20-23
X	WO 01 85855 A (HEINRICHS FRANZ LEO ;KRENDLINGER ERNST (DE); CLARIANT GMBH (DE); N) 15. November 2001 (2001-11-15) Seite 1, Zeile 5-7 Seite 2, Zeile 27 -Seite 8, Zeile 21; Ansprüche; Beispiele; Tabelle 2 ---	1-18, 20-23
X	WO 01 64776 A (BOTT RAINER ;CLARIANT GMBH (DE); HESS REINER (DE); HOHNER GERD (DE) 7. September 2001 (2001-09-07) Seite 1, Zeile 5-11 Seite 2, Zeile 6 -Seite 7, Zeile 2; Ansprüche 5-7 ---	1-18, 20-23
X	EP 0 222 061 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 20. Mai 1987 (1987-05-20) Seite 2, Zeile 41 -Seite 3, Zeile 40; Ansprüche ---	1-22,25
X	EP 0 529 975 A (DU PONT) 3. März 1993 (1993-03-03) Spalte 1, Zeile 25 -Spalte 3, Zeile 20 Spalte 5, Zeile 22-47 Spalte 6, Zeile 15-21; Ansprüche; Beispiele ---	24
X	WO 95 34200 A (FERNZ CORP LIMITED ;MAYNARD NIGEL PAUL (NZ); SINKOVICH PAUL IVAN ( ) 21. Dezember 1995 (1995-12-21) Seite 1, Zeile 19 -Seite 3, Zeile 23 Seite 5, Zeile 12 -Seite 6, Zeile 12; Ansprüche; Beispiele ---	24
A	EP 1 010 728 A (CLARIANT GMBH) 21. Juni 2000 (2000-06-21) Seite 2, Absätze 7-16; Anspruch 10; Beispiele -----	1-25

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05669

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0028713	A	20-05-1981	DE 2942487 A1	30-04-1981
			AT 925 T	15-05-1982
			AU 535631 B2	29-03-1984
			AU 6350980 A	30-04-1981
			BR 8006707 A	22-04-1981
			DE 3060343 D1	09-06-1982
			EP 0028713 A1	20-05-1981
			ES 8105372 A1	16-08-1981
			JP 1508479 C	26-07-1989
			JP 56065056 A	02-06-1981
			JP 63059431 B	18-11-1988
			MX 155639 A	08-04-1988
			US 4342602 A	03-08-1982
			ZA 8006393 D	28-10-1981
EP 0324077	A	19-07-1989	DE 3800988 A1	27-07-1989
			EP 0324077 A2	19-07-1989
			JP 1217087 A	30-08-1989
			ZA 8900283 A	25-10-1989
WO 0164799	A	07-09-2001	DE 10009754 A1	13-09-2001
			DE 10063424 A1	12-07-2001
			CN 1406267 T	26-03-2003
			WO 0164799 A1	07-09-2001
			EP 1272575 A1	08-01-2003
WO 0132780	A	10-05-2001	DE 19952563 A1	03-05-2001
			WO 0132780 A1	10-05-2001
WO 0185855	A	15-11-2001	DE 10023441 A1	29-11-2001
			DE 10063422 A1	02-08-2001
			CN 1429257 T	09-07-2003
			WO 0185855 A1	15-11-2001
			EP 1287085 A1	05-03-2003
			US 2003154885 A1	21-08-2003
WO 0164776	A	07-09-2001	DE 10009751 A1	06-09-2001
			DE 10063421 A1	05-07-2001
			CN 1406264 T	26-03-2003
			WO 0164776 A1	07-09-2001
			EP 1274773 A1	15-01-2003
			US 2003050381 A1	13-03-2003
EP 0222061	A	20-05-1987	DE 3533436 A1	26-03-1987
			DE 3665598 D1	19-10-1989
			EP 0222061 A2	20-05-1987
			ES 2002330 A6	16-03-1991
			JP 7081105 B	30-08-1995
			JP 62072770 A	03-04-1987
			US 4846887 A	11-07-1989
			ZA 8607095 A	27-05-1987
EP 0529975	A	03-03-1993	US 5229356 A	20-07-1993
			AU 659473 B2	18-05-1995
			AU 2119492 A	25-02-1993
			CN 1069853 A	17-03-1993
			EP 0529975 A1	03-03-1993
			ES 2081574 T3	01-03-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05669

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0529975	A		JP	6107509 A	19-04-1994
WO 9534200	A	21-12-1995	AU	2540495 A	05-01-1996
			WO	9534200 A1	21-12-1995
			ZA	9504708 A	26-01-1996
EP 1010728	A	21-06-2000	DE	19858852 A1	21-06-2000
			CN	1257893 A	28-06-2000
			EP	1010728 A2	21-06-2000
			JP	2000198931 A	18-07-2000
			US	6316650 B1	13-11-2001